

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 09/937,469
Requester's Name: Peter Szekely
Phone No. : 308-2460
Fax No. : _____
Office Location: CP3 4013
Art Unit/Org. : 1714
Group Director: Stone
Is this for Board of Patent Appeals? No

PTO 2003-3387

S.T.I.C. Translations Branch

Date of Request: 5/12/03
Date Needed By: 6/26/03
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)

1. X Patent Document No. 19856484*
Language German
Country Code DE
Publication Date 6/15/00
No. of Pages _____ (filled by STIC)
2. _____ Article Author _____
Language _____
Country _____
3. 13 Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

N (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

N (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

N (Yes/No)

Document Delivery (Select Preference):

Delivery to nearest EIC/Office Date: _____ (STIC Only)
X Call for Pick-up E-mail Date: 6-3-03 (STIC Only)
Fax Back Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copv/Search

Processor: _____
Date assigned: _____
Date filled: _____
Equivalent found: _____ (Yes/No)

Translation

Date logged in: 5.13.03
PTO estimated words: 7518
Number of pages: 19
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: MC
Assigned: _____ Priority: E
Returned: _____ Sent: 5-13-03
Returned: 6-3-03

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

PTO 03-3387

German Patent No. 198 56 484 A 1

**POLYCARBONATE MOLDING COMPOUNDS WITH IMPROVED MECHANICAL
PROPERTIES**

Dipl.-Chem. Dr. Michael Zobel et al.

**UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. JUNE 2003
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY**

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 198 56 484 A 1
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl. ⁷ :	C 08 L 69/00 C 08 K 3/34
Filing No.:	198 56 484.8
Filing Date:	August 12, 1998
Publication Date:	June 15, 2000

POLYCARBONATE MOLDING COMPOUNDS WITH IMPROVED MECHANICAL
PROPERTIES

[Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen]

Inventors:	Dipl.-Chem. Dr. Michael Zobel et al.
Applicant:	Bayer AG

The following data are taken from documents submitted by the applicant.

Description

This invention concerns polycarbonate molding compounds containing silicon compounds that have improved thermal stability, improved ESC behavior, as well as improved breaking elongation.

Thermoplastic molding compounds, especially ones that contain homo- and/or copolymer of one or more ethylenically unsaturated monomers, polycarbonates and polyesters, are known from a large number of publications. This is especially true for the use of ABS polymers. Reference may be made to the following documents merely for examples: DE-A-196 16 968, WO 97/40092, EP-A-728811, EP-A-315868 (= US-A-4937285), EP-A 0174493 (US-P 4983658), US-P 5030675, JA 59202240, EP-A 0363608 (= US-P 5204394), EP-A 0767204, EP-A 0611798, WO 96/27600, EP-A 0754531.

EP-A 761 746 describes molding compounds based on polycarbonate and optionally other thermoplastics that contain very finely divided inorganic powders and flame retardants.

Silicon and silicon dioxide are mentioned in addition to a large number of very finely divided inorganic compounds that are listed there.

The thermoplastic molding compounds described in this prior art are still subject to improvement with regard to their mechanical properties. This is especially true for the use of these molding compounds in safety related items, for example in the automobile industry, where high demands are made on the breaking elongation, ESC behavior and thermal stability.

Surprisingly, it was now found that polycarbonate molding compounds have improves ESC behavior, better breaking elongation and higher thermal stability when silicon compounds of a specific size are added to them.

The object of this invention accordingly is a thermoplastic molding compound containing thermoplastic polycarbonate and 0.01 to 30 parts by weight, per 100 parts by weight (of polycarbonate), silicon compounds with an average diameter of preferably 0.01-20 μm , especially preferably 0.01-10 μm , with particle diameters of 3-50 nm being really especially preferred and those with a diameter of 5-15 nm being the most preferred.

Objects of the invention are additionally thermoplastic molding compounds containing

A. 40 to 98 parts by weight, preferably 50 to 95 parts by weight, especially preferably 60 to 90 parts by weight, of an aromatic polycarbonate,

B. 0 to 50, preferably 1 to 30 parts by weight, of a vinyl (co)polymer of at least one monomer chosen from the series styrene, α -methylstyrene, nucleus-substituted styrenes, $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl methacrylates, $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl acrylates with at least one monomer from the series acrylonitrile, methacrylonitrile, $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl methacrylates, $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl acrylates, maleic anhydride, N-substituted maleimides,

C. 0.5 to 60 parts by weight, preferably 1 to 40 parts by weight, especially preferably 2 to 30 parts by weight of a graft polymer consisting of at least 2 monomers from the group of the monounsaturated or polyunsaturated olefins such as ethylene, propylene, chloroprene, butadiene, isoprene, vinyl acetate, styrene, α -methylstyrene, nucleus-substituted styrenes, vinyl cyanides, such as acrylonitrile, methacrylonitrile, maleic anhydride, N-substituted maleimides.

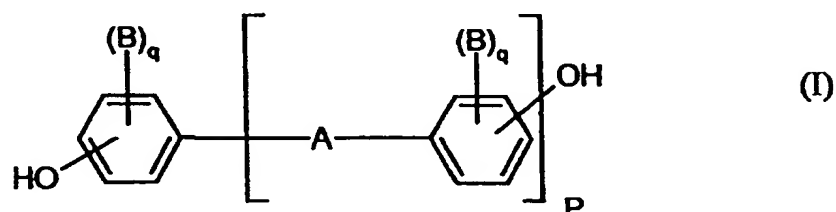
D. 0.01 to 30 parts by weight, preferably 0.1 to 20 parts by weight, especially 0.5-10 parts by weight silicon compounds with an average particle diameter of 0.01-20 μm , especially preferably 0.01-10 μm , really especially preferably 3-50 nm, most preferably 5-15 nm.

The molding compounds in accordance with the invention can additionally contain as additives (component E): conventional flame retardants, very finely divided inorganic compounds or fluorinated polyolefins as anti-dripping agents, as well as a mixture thereof. The flame retardants and very finely divided inorganic compounds are generally used in amounts of 0.1 to 25, preferably 2 to 15 parts by weight each. The fluorinated polyolefins are generally used in an amount of 0.01 to 5, preferably 0.25 to 2 parts by weight.

The sum of all parts by weight A + B + C + D is 100.

Component A

Thermoplastic aromatic polycarbonates that are suitable in accordance with the invention as component A are ones based on the diphenols of formula (I)



in which

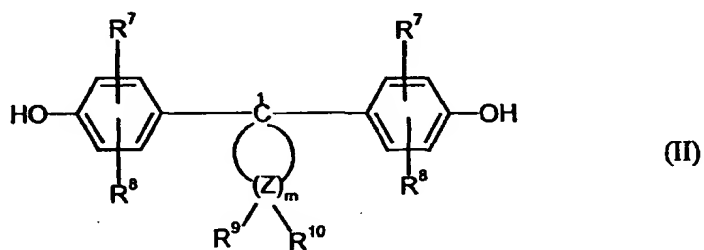
A is a single bond, C₁-C₅ alkylene, C₂-C₅ alkylidene, C₅-C₆ cycloalkylidene, -S- or -SO₂-,

B is bromine, chlorine,

Q is 0, 1 or 2 and

P is 0 or 1,

or alkyl-substituted dihydroxyphenylcycloalkanes of formula (II),



in which

R⁷ and R⁸ independently each mean hydrogen, halogen, preferably chlorine or bromine, C₁-C₈ alkyl, C₅-C₆ cycloalkyl, C₆-C₁₀ aryl, preferably phenyl, and C₇-C₁₂ aralkyl, preferably phenyl-C₁-C₄ alkyl, especially benzyl,

m is a whole number and is 4, 5, 6, or 7, preferably 4 or 5,

R⁹ and R¹⁰ are individually selectable for each Z and independently mean hydrogen or C₁-C₆ alkyl, and

Z means carbon, with the stipulation that R⁹ and R¹⁰ on at least one atom Z simultaneously means alkyl.

Suitable diphenols of formula (I) are, for example, hydroquinone, resorcinol, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane,

2,4-bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 2,2-bis(3-chloro-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane.

Preferred diphenyls of formula (I) are 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane.

Preferred diphenols of formula (II) are 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethylcyclopentane.

Polycarbonates that are suitable in accordance with the invention are both homopolycarbonates and copolycarbonates.

Component A can also be a mixture of the thermoplastic carbonates defined above.

Polycarbonates can be produced in a known way from diphenols with phosgene by the phase boundary method or with phosgene by the homogeneous phase method, the so called pyridine method, where the molecular weight can be adjusted in a known way by an appropriate amount of known chain termination agents.

Suitable chain termination agents are, for example, phenol, p-chlorophenol, p-tert-butylphenol or 2,4,6-tribromophenol, as well as long-chain alkylphenols like 4-(1,3-tetramethylbutyl)phenol in accordance with DE-OS [Offenlegungsschrift Patent Application] 28 42 005 or monoalkylphenols or dialkylphenol with a total of 8 to 20 C atoms in the alkyl substituents in accordance with German Patent P 35 06 472.2, like 3,5-di-tert-butylphenol, p-isooctylphenol, p-tert-octylphenol, p-dodecylphenol and 2-(3,5-dimethylheptyl)phenol and 4-(3,5-dimethylheptyl)phenol.

The amount of chain termination agents is generally between 0.5 and 10 mol% with respect to the total amount of the diphenols of formula (I) and/or (II) that are used in each case.

The polycarbonates A that are suitable in accordance with the invention have weight average molecular weights (\overline{M}_w), for example, by ultracentrifuging or light scattering measurements), from 10,000 to 200,000, preferably 20,000 to 80,000.

The polycarbonates A that are suitable in accordance with the invention can be branched in a known way, namely preferably through the incorporation of 0.05 to 2 mol% with respect to the total of the diphenyls that are used, trifunctional or more than trifunctional compounds, for example ones with three or more than three phenol groups.

Preferred polycarbonates are, besides the bisphenol A homopolycarbonate, the copolycarbonates of bisphenol A with up to 15 mol%, with respect to the mol sum of diphenols, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane and the copolymers of bisphenol A with up to 60 mol%, with respect to the mol sum of diphenols, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane.

Polycarbonates A can be replaced partially or entirely by aromatic polyester carbonates. The aromatic polycarbonates of component A can also contain polysiloxane blocks. Their preparation is described, for example, in DE-OS 33 34 872 and US Patent 3821325.

Component B

Vinyl (co)polymers that can be used in accordance with the invention as component B are ones of at least one monomer from the series: styrene, α -methylstyrene and/or nucleus-substituted styrenes, C₁-C₈ alkyl methacrylate C₁-C₈ acrylate (B.1) with at least one monomer from the series: acrylonitrile, methacrylonitrile, C₁-C₈ alkyl methacrylate, C₁-C₈ alkyl acrylate, maleic anhydride and/or N-substituted maleimides (B.2).

C₁-C₈ alkyl acrylates or C₁-C₈ alkyl methacrylates are esters of acrylic acid or methacrylic acid and monohydric alcohols with 1 to 8 C atoms. Especially preferred are methyl, ethyl and propyl methacrylates. Methyl methacrylate is noted as an especially preferred methacrylic acid ester.

Thermoplastic (co)polymers with a composition in accordance with component B can arise in graft polymerization for production of component C, especially when large amounts of monomer are grafted to small amounts of rubber. The amount of (co)polymer B to be used in accordance with the invention does not include these byproducts of the graft polymerization.

The (co)polymers in accordance with component B are resin like, thermoplastic and rubber free.

The thermoplastic (co)polymers B contain 50 to 99, preferably 60 to 95 parts by weight B.1 and 50 to 2, preferably 40 to 5 parts by weight B.2.

Especially preferred (co)polymers B are ones of styrene with acrylonitrile and optionally with methyl methacrylate, of α -methylstyrene with acrylonitrile and optionally with methyl methacrylate, or of styrene and α -methylstyrene with acrylonitrile and optionally with methyl methacrylate.

The styrene-acrylonitrile copolymers in accordance with component B are known and can be prepared by radical polymerization, especially by emulsion, suspension, solution or bulk polymerization. The copolymers in accordance with component B preferably have weight average molecular weights \overline{M}_w (measured by light scattering or sedimentation) between 15,000 and 200,000.

Especially preferred copolymers B in accordance with the invention are also statistically structured copolymers of styrene and maleic anhydride, which can be produced from the corresponding monomers by continuous bulk or solution polymerization with incomplete conversions.

The amounts of the two components of the statistically structured styrene-maleic anhydride copolymers that are suitable in accordance with the invention can vary within wide limits. The preferred maleic anhydride content is 5 to 25 wt%. The molecular weight (number average \overline{M}_n of the statistically structured styrene-maleic anhydride copolymers in accordance with component B that are suitable in accordance with the invention can vary over a wide range. The range from 60,000 to 200,000 is preferred. An intrinsic viscosity of 0.3 to 0.9 (measured in dimethylformamide at 25°C; see in this regard Hoffman, Krömer, Kuhn, Polymer Analysis I [in German], Stuttgart 1977, page 316 ff) is preferred for these products.

Instead of styrene the vinyl (co)polymers B can also contain nucleus-substituted styrenes like p-methylstyrene, vinyl toluene, 2,4-dimethylstyrene and other substituted styrenes like α -methylstyrene, which can optionally also be halogenated (preferably with chlorine and/or bromine).

Component C

The graft polymers C consist of, for example, graft copolymers with rubber-elastic properties, which are obtainable essentially from at least of the following monomers: chloroprene, 1,3-butadiene, isopropene, styrene, acrylonitrile, ethylene, propylene, vinyl acetate and (meth)acrylic acid esters with 1 to 18 C atoms in the alcohol component; thus polymers as described, for example, in "Methods of Organic Chemistry [in German]" (Houben-Weyl), Vol. 14/1, Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 1961, pp. 393-406, and in C. B. Bucknall, "Toughened Plastics," Appl. Science Publishers, London 1977. Preferred polymers C are partially cross linked and have gel contents over 20 wt%, preferably over 40 wt%, especially over 60 wt%.

Preferred graft polymers C include graft polymers of:

C.1 5 to 95, preferably 30 to 80 parts by weight, of a mixture of

C.1.1 50 to 95 parts by weight styrene, α -methylstyrene, styrene substitute in the nucleus with halogen or methyl, C₁-C₈ alkyl methacrylate, especially methyl methacrylate, C₁-C₈ alkyl acrylate, especially methyl methacrylate [sic] or mixtures of these compounds, and

C.1.2 5 to 50 parts by weight acrylonitrile, methacrylonitrile, C₁-C₈ alkyl methacrylates, especially methyl methacrylate, C₁-C₈ alkyl acrylate, especially methacrylate [sic], maleic anhydride, C₁-C₄ alkyl or phenyl-N-substituted maleimides or mixtures of these compounds to

C.2 5 to 95, preferably 20 to 70 parts by weight polymer with a glass transition temperature under -10°C.

Preferred graft polymers C are, for example, polybutadienes grafted with styrene and/or acrylonitrile and/or (meth)acrylic acid alkyl ester, butadiene/styrene copolymers and acrylate rubbers; i.e., copolymers of the kind described in DE-OS 16 94 173 (= US Patent 3564077); polybutadienes grafted with acrylic or methacrylic acid alkyl esters, vinyl acetate, acrylonitrile,

styrene and/or alkylstyrenes, butadiene/styrene or butadiene/acrylonitrile copolymers, polyisobutenes or polyisoprenes, as described, for example, in DE-OS 23 48 377 (= US Patent 3919353).

Especially preferred polymers C are, for example, ABS polymers, as described in DE-OS 20 34 390 (= US Patent 3644574) or in DE-OS 22 48 242 (= GB Patent 1409275).

Especially preferred graft polymer C are graft polymers that are obtained by the graft reaction of

I. 10 to 70, preferably 15 to 50, especially 20 to 40 wt%, with respect to the graft product, of at least one (meth)acrylic acid ester or 10 to 70, preferably 15 to 50, especially 20 to 40 wt% of a mixture of 10 to 50, preferably 20 to 35 wt%, with respect to the mixture, acrylonitrile or (meth)acrylic acid esters and 50 to 90, preferably 65 to 80 wt%, with respect to the mixture, styrene onto

II. 30 to 90, preferably 50 to 85, especially 60 to 80 wt%, with respect to the graft product, of a butadiene polymer with at least 50 wt%, with respect to II, butadiene residues as the grafting base.

The gel fraction of the grafting base II is preferably at least 20 wt%, especially preferably a minimum of 40 wt% (measured in toluene), the degree of grafting G is 0.15 to 0.55, and the average particle diameter d_{50} of the graft polymer is 0.05 to 2 μm , preferably 0.1 to 0.6 μm .

(Meth)acrylic acid esters I are esters of acrylic acid or methacrylic acid and monohydric alcohols with 1 to 18 C atoms. Especially preferred are methyl, ethyl and propyl methacrylates.

The grafting base II can contain, besides butadiene residues, up to 50 wt% with respect to II of residues of other ethylenically unsaturated monomers like styrene, acrylonitrile, esters of acrylic or methacrylic acid with 1 to 4 C atoms in the alcohol component (like methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate) vinyl esters and/or vinyl ethers. The preferred grafting base II consists of pure polybutadiene.

The degree of grafting refers to the weight ratio of grafted monomers to the grafting base and is dimensionless.

The average particle d_{50} is the diameter above and below which 50 wt% of the particles lie. It can be determined by ultracentrifuge measurement (W. Scholtan, H. Lange, Colloid, Z. and Z. Polymers 250 (1972), 782-796).

Especially preferred polymer C are, for example, also graft polymers of

(a) 20 to 90 wt% with respect to C, acrylate rubber with a glass transition temperature under -20°C as grafting base and

(b) 10 to 80 wt%, with respect to C, of at least one polymerizable, ethylenically unsaturated monomer (see C.1) as graft monomer.

The acrylate rubbers (a) of the polymers C are preferably polymers of acrylic acid alkyl esters, optionally with up to 40 wt%, with respect to (a) of other polymerizable ethylenically unsaturated monomers. Among the preferred polymerizable acrylic acid esters are C₁-C₈ alkyl esters, for example methyl, ethyl, butyl, n-octyl and 2-ethylhexyl ester; haloalkyl esters, preferably halo-C₁-C₈ alkyl esters, like chloroethyl acrylate, as well as mixtures of these monomers.

For cross linking, monomers with more than one polymerizable double bond can be incorporated by polymerization. Preferred examples for cross linking monomers are esters of unsaturated monocarboxylic acids with 3 to 8 C atoms and unsaturated monohydric alcohols with 3 to 12 C atoms or saturated polyols with 2 to 4 OH groups and 2 to 20 atoms such as ethylene glycol dimethacrylate, allyl methacrylate; polyunsaturated heterocyclic compounds such as trivinyl and triallyl cyanurate; polyfunctional vinyl compounds such as di- and trivinylbenzenes; and also triallyl phosphate and diallyl phthalate.

Preferred cross linking monomers are allyl methacrylate, ethylene glycol dimethyl acrylate, diallyl phthalate and heterocyclic compounds that have at least 3 ethylenically unsaturated groups.

Especially preferred cross linking monomers are the cyclic monomers triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, trivinyl cyanurate, triacryloylhexahydro-s-triazine, triallylbenzenes.

The amount of the cross linking monomers is preferably 0.02 to 5, especially 0.05 to 2 wt%, with respect to the grafting base (a).

In the case of cyclic cross linking monomers with at least 3 ethylenically unsaturated groups is advantageous to limit the amount to under 1 wt% of the grafting base (a).

Preferred "other" polymerizable, ethylenically unsaturated monomers that can serve for production of the grafting base (a) in addition to the acrylic acid esters are, for example, acrylonitrile, styrene, α -methylstyrene, acrylamides, vinyl-C₁-C₆-alkyl ethers, methyl methacrylate, butadiene. Acrylate rubbers that are preferred as grafting base (a) are emulsion polymers that have a gel content of at least 60 wt%.

Other suitable grafting bases are silicon rubbers with grafting-active sites, such as are described in the publications DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 and DE-OS 36 31 539.

The gel content of the grafting base (a) is determined at 25°C in dimethylformamide (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymer Analysis I and II [in German], Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 1977).

Since in the grafting reaction the grafting monomers, as is known, are not unconditionally completely grafted onto the grafting base, in accordance with the invention graft polymers C are

also understood to mean products that are obtained by polymerization of the grafting monomers in the presence of the grafting base.

Component D

Compounds of silicon with at least one element chosen from the group consisting of metals of the main groups 1 to 5, metals of the side groups 1 to 8 of the Periodic Table, carbon, nitrogen, phosphorus, oxygen, sulfur and halogens can be used in accordance with the invention.

Preferred compounds are silicon oxides, silicon hydroxides, water-containing silicon oxides, silicates, silicides, carbides, nitrides, sulfides.

Especially preferred are oxides of silicon.

Particularly preferred are oxides of silicon with hydrophilic character.

The particle size is preferably 0.01-20 μm , especially preferably 0.01-10 μm , really especially preferably 30-50 nm, most preferably 5-15 nm.

Particle size and particle diameter always mean the average particle diameter d_{50} measured by ultracentrifuge measurements in accordance with W. Scholtan et al., Colloid-Z. and Z. Polymers 250 (1972), pp. 782-796.

The inorganic compounds can be in the form of powders, pastes, sols, dispersions or suspensions. Powders can be obtained by precipitation from dispersions, sols or suspensions.

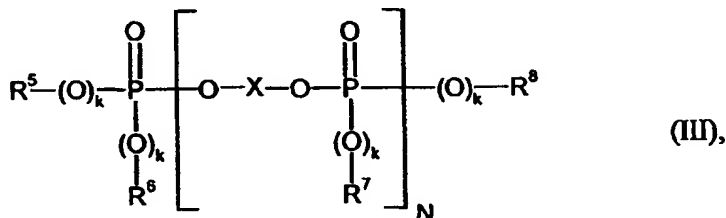
The powders can be incorporated into the thermoplastic plastics in the usual ways, for example by direct kneading or extrusion of the components of the molding compounds and the very finely divided inorganic powders. Preferred methods include the production of a master batch, for example in flame retardants, other additives, monomers, solvents, in component A, or the coprecipitation of dispersions of components B or C with dispersions, suspensions, pastes or sols of the very finely divided inorganic materials.

Component E

The molding compounds in accordance with the invention can generally contain 0.1 to 25, preferably 2 to 15 parts by weight flame retardants. One may mention as examples of flame retardants organic halogen compounds like decabromobisphenyl ether, tetrabromobisphenol, inorganic halogen compounds like ammonium bromide, nitrogen compounds like melamine, melamine formaldehyde resins, inorganic hydroxide compounds like Mg-Al hydroxide, inorganic compounds like aluminum oxides, titanium dioxides, antimony oxides, barium metaborate, hydroxoantimonate, zirconium oxide, zirconium hydroxide, molybdenum oxide, ammonium molybdate, tin borate, ammonium borate, barium metaborate and tin oxide, as well as siloxane compounds.

In addition, phosphorus compounds, as described in EP-A 363608, EP-A 345522 or EP-A 640655, can also be used as flame retardant compounds.

Such phosphorus compounds are, for example phosphorus compounds of formula (III)



in which

R^5 , R^6 , R^7 and R^8 , independent of one another, each means optionally halogenated $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_6$ cycloalkyl optionally substituted by alkyl, preferably by $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, and/or halogen, preferably chlorine or bromine, $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ aryl or $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ aralkyl.

Preferably, R^5 , R^6 , R^7 and R^8 , independent of one another, stand for $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, phenyl, naphthyl or phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl. The aromatic groups R^5 , R^6 , R^7 and R^8 can in turn be substituted with halogen and/or alkyl groups, preferably chlorine or bromine and/or $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl. Especially preferred aryl groups are cresyl, phenyl, xylenyl, propylphenyl or butylphenyl, as well as the corresponding brominated and chlorinated derivatives thereof.

X in formula (III) means a mononuclear or polynuclear aromatic residue with 6 to 30 C atoms. It preferably derives from diphenols of the formula (I). Especially preferred are diphenylphenol, bisphenol A, resorcinol or hydroquinone or their chlorinated or brominated derivatives.

k in formula (III) can, independent of one another, be 0 or 1, and preferably k is equal to 1.

N stands for values from 0 to 30, preferably for 0 or an average value of 0.3 to 20, especially preferably 0.5 to 10, in particular 0.5 to 5.

Mixtures of phosphorus compounds of formula (III) preferably contain 10 to 90 wt%, preferably 12 to 40 wt%, of at least one monophosphorus compound and at least one oligomer phosphorus compound or a mixture of oligomer phosphorus compounds in amounts from 10 to 90 wt%, preferably 60 to 88 wt%, with respect to the total amount of phosphorus compounds.

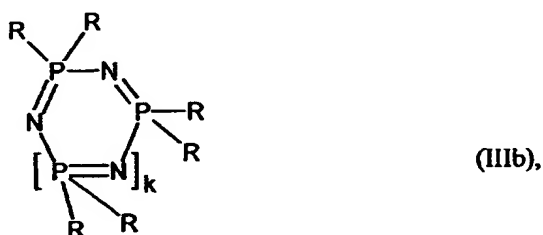
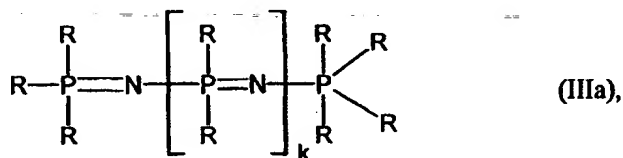
Monophosphorus compounds of formula (III) are in particular tributyl phosphate, tris-(2-chloroethyl) phosphate, tris-(2,3-dibromopropyl) phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenylcresyl phosphate, diphenyloctyl phosphate, diphenyl-2-ethylcresyl phosphate, tri(isopropylphenyl) phosphate, halo-substituted aryl phosphates, methyl phosphonic

acid dimethyl ester, methyl phospheneic acid diphenyl ester, phenyl phosphonic acid diethyl ester, triphenylphosphine oxide or tricresylphosphine oxide.

The mixtures of monomers and oligomer phosphorus compounds of formula (III) have average N values of 0.3 to 20, preferably 0.5 to 10, especially 0.5 to 6.

The phosphorus compound's in accordance with formula (III) are known (see, for example, EP-A363608, EP-A-640655, EP-A 542522) or can be prepared analogously by known methods (for example, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry [in German], Vol. 18, p. 301 ff, 1979; Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry [in German], Vol. 12/1, p. 43; Beilstein Vol. 6, p. 177).

Other phosphorus-containing compounds that can be used as flame retardants are linear phosphazenes in accordance with formula (IIIa) and cyclic phosphazenes in accordance with formula (IIIb).



where:

R in each case is the same or different and stands for amino, C₁ to C₆ alkyl optionally halogenated, preferably with fluorine, or C₁ to C₈ alkoxy, C₅ to C₆ cycloalkyl optionally substituted by alkyl, preferably C₁-C₄ alkyl, and/or halogen, preferably chlorine and/or bromine, C₆ to C₂₀ aryl, preferably phenyl or naphthyl, C₆ to C₂₀ aryloxy, preferably phenoxy, naphthyloxy, or C₇ to C₁₂ aralkyl, preferably phenyl-C₁-C₄ alkyl, k stands for 0 or a number from 1 to 15, preferably for a number from 1 to 10.

As examples one may mention:

Propoxyphosphazene, phenoxyphosphazene, methylphenoxyphosphazene, aminophosphazene and fluoroalkylphosphazenes.

Phenoxyphosphazene is preferred.

The phosphazenes can be used by themselves or as a mixture. The residue R can be always the same or 2 or more residue in formula (IIIa) and (IIIb) [sic] can be different.

The phosphazenes and their preparation are described, for example, in EP-A 728811, DE-A 19 61 668 and WO 97/40092.

The molding compounds in accordance with the invention can optionally contain various flame retardants from the compounds of formulas (III), (IIIa) and (IIIb), in an amount up to 20 parts by weight. Synergistically acting flame retardants are preferred. One may mention, as examples of other flame retardants, organic halogen compounds like decabromobisphenyl ether, tetrabromobisphenol, inorganic halogen compounds like ammonium bromide, nitrogen compounds like melamine, melamine formaldehyde resins or siloxane compounds. The molding compounds in accordance with the invention can optionally contain inorganic substances that differ from the inorganic compounds D, for example inorganic hydroxide compounds like Mg, Al hydroxide, inorganic compounds like aluminum oxide, antimony oxides, barium metaborate, hydroxoantimonate, zirconium oxide, zirconium hydroxide, molybdenum oxide, ammonium molybdate, zinc borate, ammonium borate, barium metaborate and tin oxide.

Preferred flame retardants are chosen from phosphorus compounds of formula (III), (IIIa) and (IIIb) or mixtures thereof. Especially preferred are phosphorus compounds of formula (III). In addition, the thermoplastic molding compounds in accordance with the invention can contain very finely divided inorganic compounds that have a favorable effect on the flame retardant properties of the molding compounds in accordance with the invention. These inorganic compounds include compounds of one or more metals of the main groups 1 to 5, or the side groups 1 to 8 of the periodic system, preferably of the main group 2 to 5 or the side group 4 to 8, especially preferably the main group 3 to 5 or the side group 4 to 8, with the elements oxygen, sulfur, boron, phosphorus, carbon dioxide, nitrogen, water and/or silicon, where the silicon compounds are different from those in accordance with component D.

Preferred compounds are, for example, oxides, hydroxides, water-containing oxides, sulfates, sulfites, sulfides, carbonates, carbides, nitrates, nitrites, nitrides, borates, silicates, phosphates, hydrides, phosphites or phosphonates.

Preferred very finely divided inorganic compounds are, for example, TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, iron oxides, NaSO₄, BaSO₄, vanadium oxides, zinc borates, silicates like Al silicates, Mg silicates, one-, two-, three-dimensional silicates, mixtures and doped compounds can likewise be used. In addition, these nanoscale particles can be surface-modified with organic molecules in order to achieve better compatibility with the polymers. Hydrophobic or hydrophilic surfaces can be produced in this way.

The average particle diameters are less than 200 nm, preferably less than 150 nm, especially 1 to 100 nm.

Particle size and particle diameter always means the average particle diameter d_{50} measured by ultracentrifuge measurements according to W. Scholtan et al., Colloid-Z. and Z. Polymers 250 (1972), pp. 782-796.

The inorganic compounds can be in the form of powders, pastes, sols, dispersions or suspensions. Powders can be obtained from dispersions, sols or suspensions by precipitation.

The powders can be incorporated into the thermoplastic plastics in the usual ways, for example by direct kneading or extrusion of the components of the molding compounds and the very finely divided inorganic powders. Preferred methods include the production of a master batch, for example in flame retardants, other additives, monomers, solvents, in component A, or the coprecipitation of dispersions of components B or C with dispersions, suspensions, pastes or sols of the very finely divided inorganic materials.

In addition, fluorinated polyolefins can be added. The fluorinated polyolefins are high molecular compounds and have glass transition temperatures above -30°C , as a rule above 100°C , fluorine contents that are preferably from 65 to 76 wt%, especially from 70 to 76 wt%, average particle diameters d_{50} from 0.05 to 1,000, preferably 0.08 to 20 μm . In general the fluorinated polyolefins have a density from 1.2 to 2.3 g/cm^3 .

Preferred fluorinated polyolefins are polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene and ethylene/tetrafluoroethylene copolymers.

The fluorinated polyolefins are known (see "Vinyl and Related Polymers" by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pp. 484 to 494; "Fluoropolymers" by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc. New York, Vol. 13, 1970, pp. 623 to 654; "Modern Plastics Encyclopedia," 1970 to 1971, Vol. 47, No. 10A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 134 and 774; "Modern Plastics Encyclopedia," 1975 to 1976, October 1975, Vol. 52, No. 10A, McGraw-Hill, Inc. New York, pp. 27, 28 and 472, and US Patents 3671487, 3723373 and 338092).

They can be prepared by known methods, for example by polymerization of tetrafluoroethylene in an aqueous medium with a catalyst that forms free radicals, for example sodium, potassium or ammonium peroxydisulfate, at pressures from 7 to 71 kg/cm^2 and at temperatures from 0 to 200°C , preferably at temperatures from 20 to 100°C . (For details, see US Patent 2393967). In each case according to use the density of these materials can be between 1.2 and 2.3 g/cm^3 and the average particle size between 0.05 and 1,000 nm.

Chlorinated polyolefins that are preferred in accordance with the invention are tetrafluoroethylene polymers and they have average particle diameters of 0.05 to 20 μm , preferably 0.08 to 10 μm , and a density of 1.2 to 1.9 g/cm^3 . They are preferably used in the form of a coagulated mixture of emulsions of the tetrafluoroethylene polymers with emulsions of the graft polymers C.

Suitable fluorinated polyolefins that can be used in powder form are tetrafluoroethylene polymers with average particle diameters from 100 to 1,000 μm and densities from 2.0 g/cm^3 to 2.3 g/cm^3 .

To produce a coagulated mixture of component C and a fluorinated polyolefin first an aqueous emulsion (latex) of a graft polymer C with average latex particle diameters of 0.05 to 2 μm , especially 0.1 to 0.6 μm , is mixed with a finely divided emulsion of a fluorinated polyolefin in water with average particle diameters of 0.05 to 20 μm , especially 0.08 to 10 μm . Suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions usually have solids contents of 30 to 70 wt%, especially 50 to 60 wt%.

The aqueous emulsion of the graft polymer C has solids contents from 25 to 60 wt%, preferably 30 to 45 wt%, especially 30 to 35 wt%.

The amounts concerning data in the description of component C include the fraction of the graft polymer in the coagulated mixture of graft polymer and fluorinated polyolefins.

In the emulsion mixture the weight ratio of graft polymer C to fluorinated polyolefin is 95:5 to 60:40. The emulsion mixture is coagulated in a known way, for example by spray drying, freeze drying or coagulation by adding inorganic or organic salts, acids, bases or organic water-miscible solvents like alcohols, ketones, preferably at temperatures from 20 to 150°C, especially 50 to 100°C. If necessary, drying can be carried out at 50 to 200°C, preferably 70 to 100°C.

Suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions are commercial products and are sold, for example, by the DuPont Co. as Teflon® 30 N.

The molding compounds in accordance with the invention can additionally contain conventional additives such as anti-dripping agents (different from E) slip and demolding agents, nucleation agents, antistatics, stabilizers, fillers and reinforcing substances as well as dyes and pigments.

Suitable as fillers and reinforcing materials are, for example, glass fibers, optionally chopped or ground, glass pearls, glass beads, platelet reinforcing materials like kaolin, talc, mica, silicates, quartz, talc, titanium dioxide, wollastonite, mica [sic], carbon fibers or their mixtures. Chopped or ground glass fibers are preferably used as reinforcing material. Preferred fillers, which can also have a reinforcing effect, are glass beads, mica, silicates, quartz, talc, titanium dioxide, wollastonite.

The filled or reinforced molding compounds can contain fillers and/or reinforcing substances in amounts up to 60, preferably 10 to 40 wt%, with respect to the filled or reinforced molding compound.

The molding compounds in accordance with the invention that contain components A through E and optionally other additives are prepared by mixing the relevant components in a

known way and melt compounding or melt extruding them at temperatures from 200°C to 300°C in conventional machines such as internal kneaders, extruders and twin screw extruders, where the fluorinated polymers are preferably used in the form of the already noted coagulated mixture. The mixing of the individual components can take place in a known way both in succession and also simultaneously, and both at about 20°C (room temperature) and also at higher temperature.

Molding compounds of this invention can be used to produce molded articles of any kind. In particular, molded articles can be produced by injection molding. Examples of molded articles that can be produced are: housing components of any kind, for example for household devices like juice presses, coffeemakers, mixers, for office machines like computers, printers, monitors or roofing panels for the building sector and parts for the automobile sector. In addition, they are used in the field of electrotechnology, since they have very good electrical properties.

The molding compounds are especially suited for the production of thin-walled molded articles (for example, data technology, housing parts), where especially high demands are made on the notched impact strength and stress cracking resistance of the plastics that are used.

Another form of processing is the production of molded articles by blow molding or by deep drawing from previously prepared plates or films.

Examples

Component A

Polycarbonate based on bisphenol A with a relative solution viscosity of 1.252 measured in methylene chloride at 25°C and in a concentration of 0.5 g/100 mL.

Component B

Styrene/acrylonitrile copolymer with a styrene/acrylonitrile ratio of 72:28 and an intrinsic viscosity of 0.55 dL/g (measured in dimethylformamide at 20°C).

Component C

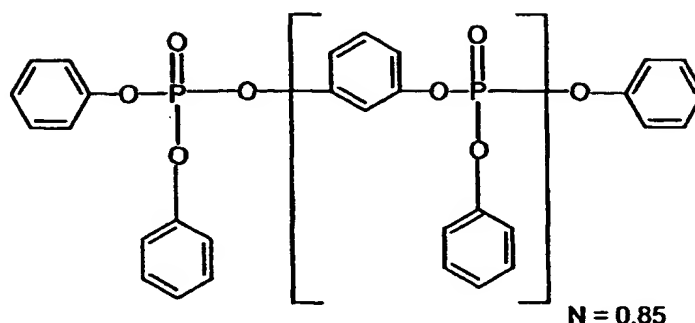
Graft polymer of 40 parts by weight styrene and acrylonitrile in a 73:27 ratio to 60 parts by weight particulate cross linked polybutadiene rubber (average particle diameter $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$), prepared by emulsion polymerization.

Component D

Silicon dioxide, which can be in the form, for example, of Aerosil 300 (D.1, hydrophilic) or Aerosil R812 (D.2, hydrophobic) is used as the very finely divided inorganic compound. The average particle size of the material is about 7 nm.

Component E

Component E.1 is used as flame retardant:



Tetrafluoroethylene polymer (component E.2) is used as a coagulated mixture of an SAN graft polymer emulsion in accordance with component C in water and a tetrafluoroethylene polymer emulsion in water. The weight ratio of graft polymer C to tetrafluoroethylene polymer E.2 in the mixture is 90 wt% to 10 wt%. The tetrafluoroethylene emulsion has a solids content of 60 wt%, and the average particle diameter is between 0.05 and 0.5 μm . The SAN graft polymer emulsion has a solids content of 34 wt% and an average latex particle diameter of 0.4 μm .

Preparation of E.2

The emulsion of the tetrafluoroethylene polymer (Teflon 30 N, DuPont) is mixed with the emulsion of the SAN graft polymer C and stabilized with 1.8 wt%, with respect to the polymer solids, of phenolic antioxidants. The mixture is coagulated at 85 to 95°C with an aqueous solution of MgSO_4 (bitter salt) and an acetic acid at pH 4 to 5, filtered, and washed until practically free of electrolytes, then separated from the principal amount of water by centrifuging and then dried to a powder at 100°C. This powder can then be compounded together with the flame retardant (component E.1) and with the other components in the described machines.

Preparation and testing of the molding compounds in accordance with the invention

The components are mixed in a 3-L internal kneader. The molded articles are produced on an injection molding machine type Arburg 270E at 260°C.

The stress cracking behavior is tested on rods measuring 80 x 10 x 4 mm, at a mass temperature of 260°C. A mixture of 60 vol% toluene and 40 vol% isopropanol is used as test medium. The test pieces are pretensioned by means of an arc template (pretensioning 1.2 to 2.4%) and stored in the test medium at room temperature. The stress cracking behavior is evaluated from the cracked formation in dependence on the pretensioning or on the fracture in dependence on the exposure time in the test medium.

The breaking elongation DR is determined as part of the determination of the tensile E modulus in accordance with the ISO 527 method on F3 dumbbell test pieces.

The Vicat softening point is determined in accordance with DIN 53 460, or ISO 306.

The composition of the tested materials and the data obtained are summarized in the following Table I.

Beispiele ①	1 (Vergleich)	2	3
	②		
Komponenten: [%] ③			
A	68.4	67.9	67.9
B	9.3	9.2	9.2
C	6.8	6.8	6.8
D.1	-	0.75	-
D.2	-	-	0.75
E.1	10.8	10.8	10.8
E.2	4.2	4.2	4.2
Additive ④	0.5	0.35	0.35
Eigenschaften: ⑤			
Vicat B 120 [°C]	93	95	97
ESC-Verhalten Vordehnung 0,8 % / 5 min ⑥	BR	kein BR	kein BR
ESC-Verhalten Vordehnung 1,8 % / 5 min ⑦	BR	BR	BR
Reißdehnung [%] ⑧	35.2	73.2	58.2

BR = break

- Key:
- 1 Example
 - 2 Comparison
 - 3 Components (%)
 - 4 Additives
 - 5 Properties
 - 6 ESC behavior, pretensioning . . .
 - 7 Elongation at break
 - 8 no BR

It can be seen that SiO₂ improves the elongation at break, the Vicat and the ESC behavior, and the elongation at break is improved especially strongly when using hydrophilic SiO₂ (component D.1).

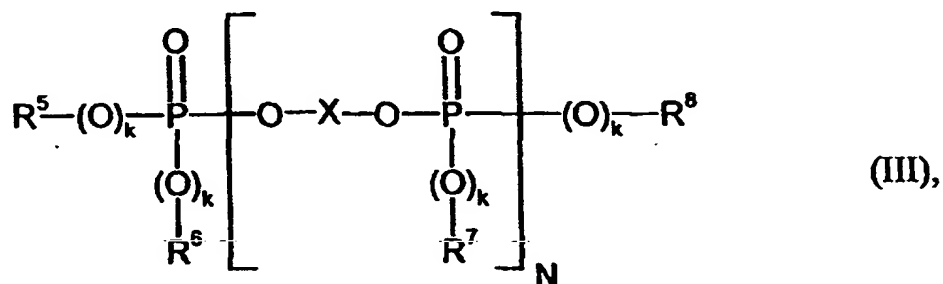
Claims

1. Thermoplastic molding compounds containing thermoplastic polycarbonate and 0.01 to 30 parts by weight silicon compounds with an average particle diameter from 1 nm to 20 µm per 100 parts by weight (of polycarbonate).
2. Thermoplastic molding compounds as in Claim 1, which are characterized by the fact that the average particle diameter of the silicon compound is 1 nm to 10 µm.
3. Thermoplastic molding compounds as in Claim 1, which are characterized by the fact that the average particle diameter of the silicon compound is 3 to 50 nm.
4. Thermoplastic molding compounds as in Claim 1, which are characterized by the fact that the average particle diameter of the silicon compound is 5 to 15 nm.
5. Thermoplastic molding compounds as in Claim 1, which are characterized by the fact that they contain hydrophilic silicon compounds.
6. Thermoplastic molding compounds as in Claim 1, which are characterized by the fact that they contain oxides of silicon.
7. Thermoplastic molding compounds as in Claim 1, containing
 - A. 40 to 99 parts by weight of an aromatic polycarbonate,
 - B. 0 to 50 parts by weight of a vinyl copolymer,
 - C. 0.5 to 60 parts by weight of a graft polymer,
 - D. 0.1 to 30 parts by weight of a silicon compound.
8. Thermoplastic molding compounds as in Claim 7, containing flame retardants, very finely divided organic compounds or fluorinated polyolefins or mixtures thereof.
9. Molding compounds as in Claim 1, containing 50 to 95 parts by weight of an aromatic polycarbonate A.
10. Molding compounds as in Claim 7, containing graft polymers C produced by copolymerization of
 - 5 to 95 parts by weight of a mixture of
 - 50 to 95 parts by weight styrene, α-methylstyrene, styrene substituted in the nucleus with halogen or alkyl, C₁-C₈ alkyl methacrylate, C₁-C₈ alkyl acrylate or mixtures of these compounds and
 - 5 to 50 parts by weight acrylonitrile, methacrylonitrile, C₁-C₈ alkyl methacrylate, C₁-C₈ alkyl acrylate, maleic anhydride, C₁-C₄ alkyl or phenyl-N-substituted maleimide or mixtures of

these compounds to 5 to 95 parts by weight rubber with a glass transition temperature over -10°C .

11. A molding compound as in Claim 7, which is characterized by the fact that it contains phosphorus compounds as flame retardants.

12. A molding compound as in Claim 11, which is characterized by the fact that it contains phosphorus compounds of formula (III)



in which

R^5 , R^6 , R^7 and R^8 , independent of one another, may optionally be halogenated C_1 - C_8 alkyl, C_5 - C_6 optionally substituted by alkyl, preferably C_1 - C_4 alkyl, and/or halogen, preferably chlorine or bromine, C_6 - C_{30} aryl or C_7 - C_{12} aralkyl,

k , independent of one another is 0 or 1,

N is 0 to 30,

X is a mono- or polynuclear aromatic residue with 6 to 30 C atoms.

13. Molding compounds as in Claims 1 to 9, which are characterized by the fact that they contain at least one other flame retardant that is different from formula (III) in an amount of 0.01 to 20 wt%, with respect to the total molding compound.

14. Molding compounds as in one of Claims 1 to 13, where they contain at least one additive from the group consisting of stabilizers, pigments, mold release agents, flow aids and/or antistatic agents.

15. The use of the molding compounds as in one of the preceding claims to produce molded articles.

16. A molded article produced from molding compounds as in one of the preceding claims.



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 56 484 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 08 L 69/00
C 08 K 3/34

⑲ Aktenzeichen: 198 56 484.8
⑳ Anmeldetag: 8. 12. 1998
㉑ Offenlegungstag: 15. 6. 2000

DE 198 56 484 A 1

⑦ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑧ Erfinder:
Zobel, Michael, Dipl.-Chem. Dr., 40547 Düsseldorf,
DE; Eckel, Thomas, Dipl.-Chem. Dr., 41540
Dormagen, DE; Wittmann, Dieter, Dipl.-Chem. Dr.,
51375 Leverkusen, DE; Keller, Bernd, Dipl.-Ing.,
47608 Geldern, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤ Polycarbonat-Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften

⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend thermoplastisches Polycarbonat und 0,01 bis 30 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile (Polycarbonat) Siliciumverbindungen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 20 µm.

PTO 2003-3387

S.T.I.C. Translations Branch

DE 198 56 484 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonat-Formmassen, enthaltend Silicium-Verbindungen, die eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit, verbessertes ESC-Verhalten sowie eine verbesserte Reißdehnung aufweisen.

- 5 Thermoplastische Formmassen insbesondere solche, die Homo-und/oder Copolymerisate von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polycarbonate sowie Polyester enthalten, sind aus einer Vielzahl Veröffentlichungen bekannt. Dies gilt insbesondere für den Einsatz von ABS-Polymerisaten. Nur beispielhaft sei auf folgende Dokumente hingewiesen: DE-A-196 16 968, WO 97/40092, EP-A-728811, EP-A-315868 (= US-A-4937285), EP-A 0174493 (US-P 4983658), US-P 5030675, JA 59202240, EP-A 0363608 (= US-P 5204394), EP-A 0767204, EP-A 0611798, WO 96/27600, EP-A 0754531.

10 EP-A 761 746 beschreibt Formmassen auf Basis von Polycarbonat und gegebenenfalls anderen Thermoplasten, die feinstteilige anorganische Pulver und Flammenschutzmittel enthalten. Silicium und Siliciumdioxid sind neben einer Vielzahl von aufgezählten feinstteiligen anorganischen Verbindungen ebenfalls erwähnt.

- 15 Die in diesem Stand der Technik beschriebenen thermoplastischen Formmassen sind in ihren mechanischen Eigenschaften noch verbesserungsbedürftig. Dies gilt insbesondere für die Anwendung dieser Formmassen in sicherheitsrelevanten Teilen z. B. in der Kfz-Industrie, wo hohe Anforderungen an die Reißdehnung, das ESC-Verhalten und die Wärmeformbeständigkeit gestellt werden.

- 20 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Polycarbonat Formmassen ein verbessertes ESC-Verhalten, eine bessere Reißdehnung und eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit aufweisen, wenn ihnen Silicium-Verbindungen bestimmter Größe zugesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine thermoplastische Formmasse enthaltend thermoplastisches Polycarbonat und 0,01 bis 30 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile (Polycarbonat) Silicium-Verbindungen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von bevorzugt 0,01–20 µm besonders bevorzugt 0,01–10 µm, ganz besonders bevorzugt sind Teilchendurchmesser von 3–50 nm, höchst bevorzugt 5–15 nm.

- 25 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin thermoplastische Formmassen enthaltend

A. 40 bis 98 Gew.-Teile, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,

- 30 B. 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-Teile, eines Vinyl-(Co)-polymerisats aus wenigstens einem Monomeren ausgewählt aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen, C₁-C₈-Alkylmethacrylaten, C₁-C₈-Alkylacrylaten mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁-C₈-Alkylmethacrylaten, C₁-C₈-Alkylacrylaten, Maleinsäureanhydrid, N-substituierten Maleinimiden,

- 35 C. 0,5 bis 60 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-Teilen eines Pfropfpolymerisates bestehend aus mindestens zwei Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Olefine, wie z. B. Ethylen, Propylen, Chloropren, Butadien, Isopren, Vinylacetat, Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole, Vinylcyanide, wie z. B. Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte-Maleinimide.

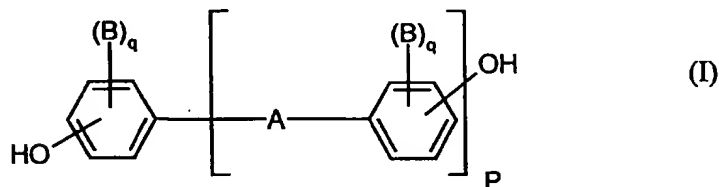
- 40 D. 0,01 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-Teile Silicium-Verbindungen mit einem mittleren Teilchendurchmesser 0,01–20 µm, besonders bevorzugt 0,01–10 µm, ganz besonders bevorzugt 3–50 nm, höchst bevorzugt 5–15 nm.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Zusatzstoffe (Komponente E) weiterhin enthalten: übliche Flamm-
schutzmittel, feinstteilige anorganische Verbindungen oder fluorierte Polyolefine als Anti-Dripping Mittel sowie eine
45 Mischung davon. Die Flammenschutzmittel und feinstteiligen anorganischen Verbindungen werden im allgemeinen jeweils in einer Menge von 0,1 bis 25, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-Teilen verwendet. Die fluorierten Polyolefine werden im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,25 bis 2 Gew.-Teilen eingesetzt.

Die Summe aller Gewichtsanteile A + B + C + D ergibt 100.

Komponente A

50 Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (I)



60 worin

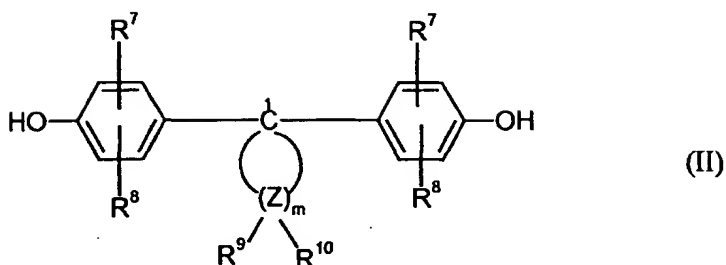
A eine Einfachbindung C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S- oder -SO₂,

B Chlor, Brom,

- 65 q 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 sind,

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (II),



worin

R^7 und R^8 unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, bevorzugt Phenyl, und C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Benzyl, m eine ganze Zahl von 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt 4 oder 5,

R^9 und R^{10} für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, und Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R^9 und R^{10} gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Geeignete Diphenole der Formel (I) sind z. B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethylcyclopentan.

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Komponente A kann auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate sein.

Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach den Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

Geeignete Kettenabbrecher sind z. B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß deutscher Patentanmeldung P 35 06 472.2 wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Diphenole der Formeln (I) und/oder (II).

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A haben mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w), Gewichtsmittel, gemessen z. B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 20.000 bis 80.000.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an tri- oder mehr als trifunktionellen Verbindungen, z. B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 Mol%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 60 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die Polycarbonate A können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyestercarbonate ersetzt werden. Die aromatischen Polycarbonate der Komponente A können auch Polysiloxan-Blöcke enthalten. Deren Herstellung wird beispielsweise in der DE-OS 33 34 872 und in der US-PS 3821325 beschrieben.

Komponente B

Erfindungsgemäß einsetzbare Vinyl-(Co)polymerisate gemäß Komponente B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Styrol, α -Methylstyrol und/oder kernsubstituierten Styrolen, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat (B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Acrylnitril, Methacrylnitril, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-substituierte Maleinimide (B.2).

C_1 - C_8 -Alkylacrylate bzw. C_1 - C_8 -Alkylmethacrylate sind Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester. Als besonders bevorzugter Methacrylsäureester wird Methylmethacrylat genannt.

Thermoplastische (Co)polymerisate mit einer Zusammensetzung gemäß Komponente B können bei der Pfropfpolymerisation zur Herstellung der Komponente C als Nebenprodukt entstehen, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepfropft werden. Die erfindungsgemäß einzusetzende Menge an (Co)polymerisat B bezieht diese Nebenprodukte der Pfropfpolymerisation nicht mit ein.

Die (Co)polymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Die thermoplastischen (Co)polymerisate B enthalten 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-Teile B.1 und 50 bis 2, vorzugsweise 40 bis 5 Gew.-Teile B.2.

Besonders bevorzugte (Co)polymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methyl-

styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methmethacrylat.

Die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate gemäß Komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Copolymerisate B sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die durch eine kontinuierliche Masse oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 5 bis 25 Gew.-%.

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel \bar{M}_n) der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente B können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60.000 bis 200.000. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

Anstelle von Styrol können die Vinyl(Co)polymerisate B auch kernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, Vinyltoluol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole wie α -Methylstyrol, die gegebenenfalls auch halogeniert (vorzugsweise mit Chlor und/oder Brom) sein können, enthalten.

Komponente C

Die Pffropfpolymerisate C umfassen z. B. Pffropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens zwei der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopropren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z. B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pffropfpolymerisate C umfassen Pffropfpolymerisate aus:

C.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus

C.1.1 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, mit Halogen oder Methyl kernsubstituiertem Styrol, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, insbesondere Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

C.1.2 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁-C₈-Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, insbesondere Methacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf

C.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.

Bevorzugte Pffropfpolymerisate C sind z. B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)-Acrylsäurealkylestem gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d. h. Copolymerisate der in der DE-OS 16 94 173 (= US-PS 3564077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestem, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z. B. in der DE-OS 23 48 377 (= US-PS 3919353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z. B. ABS-Polymerisate, wie sie z. B. in der DE-OS 20 35 390 (= US-PS 3644574) oder in der DE-OS 22 48 242 (= GB-PS 1409275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pffropfpolymerisate C sind Pffropfpolymerisate, die durch Pffropfreaktion von

I. 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pffropfprodukt, mindestens eines (Meth)-Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth)-Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol auf

II. 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pffropfprodukt, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf II, Butadienresten als Pffropfgrundlage

erhältlich sind.

Der Gelanteil der Pffropfgrundlage II beträgt vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pffropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pffropfpolymerisats 0,05 bis 2 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm .

(Meth)-Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester.

Die Pffropfgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf II, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pffropfgrundlage II besteht aus reinem Polybutadien.

Der Pffropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pffropfmonomeren zur Pffropfgrundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen

liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugemessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z. B. auch Pfropfpolymerisate aus

- (a) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf C, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Pfropfgrundlage und
- (b) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf C, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren (vgl. C.1) als Pfropfmonomere.

Die Acrylatkautschuke (a) der Polymerisate C sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 - C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen- C_1 - C_8 -alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugt vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethylacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0.02 bis 5, insbesondere 0.05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage (a).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage (a) zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage (a) dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl- C_1 - C_6 -alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage (a) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in Offenlegungsschriften DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage (a) wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgefropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten C auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfropfmonomeren in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

Komponente D

Erfindungsgemäß einsetzbar sind Verbindungen des Siliciums mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe, Metallen der 1. bis 8. Nebengruppe, Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel und Halogene.

Bevorzugte Verbindungen sind Siliciumoxide, Siliciumhydroxide, wasserhaltige Siliciumoxide, Silicate, Silicide, Carbide, Nitride, Sulfide.

Besonders bevorzugt sind Oxide des Siliciums.

Insbesondere bevorzugt sind Oxide des Siliciums mit hydrophilem Charakter.

Die Teilchengröße beträgt bevorzugt 0.01 – $20\text{ }\mu\text{m}$ besonders bevorzugt 0.01 – $10\text{ }\mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt sind Teilchendurchmesser von 3 – 50 nm , höchst bevorzugt 5 – 15 nm .

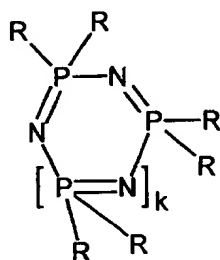
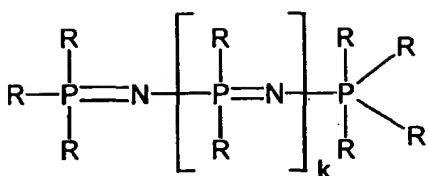
Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeuten immer den mittleren Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugemessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z. B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die Cofällung von Dispersionen der Komponenten B oder C mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

Komponente E

Die erfindungsgemäßen Formmassen können im allgemeinen $0,1$ bis 25 , vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-Teile Flammenschutzmittel enthalten. Beispielfhaft werden als Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombispheylether, Tetrabrombispheylether, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-Al-hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxide, Titandioxide, Antimonoxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkon-



wobei:

R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, oder C₁- bis C₈- Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, C₆- bis C₂₀-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C₁-C₄-alkyl, steht,

k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Beispielhaft seien genannt:

Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene. Bevorzugt ist Phenoxyphosphazen.

Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (IIIa) und (IIIb) können verschieden sein.

Die Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 728811, DE-A 19 61 668 und WO 97/40092 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können gegebenenfalls von Verbindungen der Formeln (III), (IIIa) und (IIIb) verschiedene Flammenschutzmittel in einer Menge bis zu 20 Gew.-Teilen enthalten. Bevorzugt sind synergistisch wirkende Flammenschutzmittel. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze oder Siloxanverbindungen genannt. Die erfindungsgemäßen Formmassen können gegebenenfalls von den anorganischen Verbindungen D abweichende anorganische Substanzen enthalten wie beispielsweise anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxid, Antimonoxid, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkoniumoxid, Zirkonhydroxid, Molybdänoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat und Zinnoxid.

Bevorzugte Flammenschutzmittel sind ausgewählt aus Phosphorverbindungen der Formeln (III), (IIIa) und (IIIb) oder Mischungen davon. Besonders bevorzugt sind Phosphorverbindungen der Formel (III). Ferner können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen feinstteilige anorganische Verbindungen enthalten, die sich günstig auf die Flammsechutzeigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen auswirken. Diese anorganischen Verbindungen umfassen Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5. Hauptgruppe oder der 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 5. Hauptgruppe oder der 4. bis 8. Nebengruppe mit den Elementen Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und/oder Silicium, wobei die Siliciumverbindungen verschieden von denen gemäß Komponente D) sind.

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, Eisenoxide, NaSO₄, BaSO₄, Vanadiumoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein, zwei, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d₅₀, ermittelt durch Ultrazentrifugennmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinsifeiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z. B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die Cofällung von Dispersionen der Komponenten B oder C mit Dis-

5 dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

Weiterhin können fluorierte Polyolefine zugesetzt werden. Die fluorierten Polyolefine sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0.05 bis 1.000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine eine Dichte von 1.2 bis 2.3 g/cm^3 .

10 Bevorzugte fluorierte Polyolefine sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate.

Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 bis 494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623 bis 654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 bis 1971, Band 47, Nr. 10A, Oktober 1970, Mc Grow-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 bis 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3671487, 3723373 und 338092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäbrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten siehe z. B. US-Patent 2393967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1.2 und 2.3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0.05 und 1.000 nm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0.05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1.2 bis 1.9 g/cm^3 . Sie werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate mit Emulsionen der

25 Pffropfpolymerisate C eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern von 100 bis 1.000 μm und Dichten von 2.0 g/cm^3 bis 2.3 g/cm^3 .

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus Komponente C und dem fluorierten Polyolefin wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates C mit mittleren Latexteilchendurchmessern von 0.05 bis 2 μm , insbesondere 0.1 bis 0.6 μm , mit einer feinteiligen Emulsion eines fluorierten Polyolefins in Wasser mit mittleren Teilchendurchmessern von 0.05 bis 20 μm , insbesondere von 0.08 bis 10 μm , vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%.

Die wäßrige Emulsion des Pffropfpolymerisats C besitzt Feststoffgehalte von 25 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 35 Gew.-%.

35 Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C schließt den Anteil des Pffropfpolymerisats in der koagulierten Mischung aus Pffropfpolymerisat und fluorierten Polyolefinen nicht mit ein.

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat C zum fluorierten Polyolefin bei 95 : 5 bis 60 : 40. Die Emulsionsmischung wird in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C , insbesondere von 50 bis 100°C . Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C , bevorzugt 70 bis 100°C , getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weiterhin übliche Additive, wie Anti-Dripping-Mittel (verschieden von 45 E) Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Als Füll- und Verstärkungsmaterialien sind beispielsweise Glasfasern, gegebenenfalls geschnitten oder gemahlen, Glasperlen, Glaskugeln, blättchenförmiges Verstärkungsmaterial, wie Kaolin, Talk, Glimmer, Silicate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit, Mika, Kohlefasern oder deren Mischung geeignet. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern eingesetzt. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, enthaltend Komponenten A bis E und gegebenenfalls weitere Additive, werden 55 hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die fluorierten Polyolefine vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt werden. Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

60 Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörpern durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltgeräte, wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Computer, Drucker, Monitore oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

65 Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z. B. Datentechnik-Gehäuseteile), wo besonders hohe Ansprüche an Kerbschlagzähigkeit und Spannungsrißbeständigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Blasformen oder durch Tiefziehen aus

vorher hergestellten Platten oder Folien.

Beispiele

Komponente A

5

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität 1.252 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0.5 g/100 ml.

Komponente B

10

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0.55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente C

15

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73 : 27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

20

Komponente D

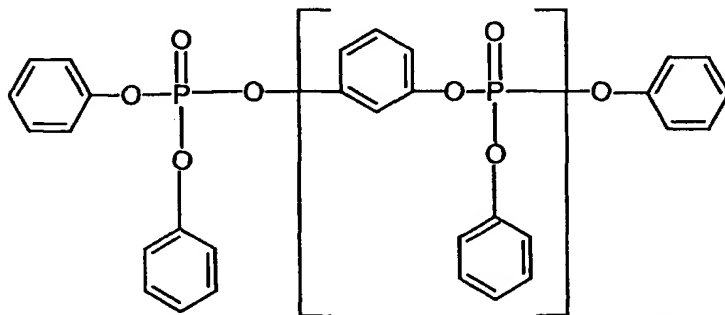
Als feinstteilige anorganische Verbindung wird Siliciumdioxid eingesetzt, welches z. B. in Form von Aerosil 300 (D:1, hydrophil) oder Aerosil R812 (D:2, hydrophob) geschehen kann. Die mittlere Teilchengröße des Materials beträgt ca. 7 nm.

25

Komponente E

Als Flammschutzmittel wird Komponente E.1 eingesetzt:

30



35

40

$N = 0.85$

Tetrafluorethylenpolymerisat (Komponente E.2) wird als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß Komponente C in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat C zum Tetrafluorethylenpolymerisat E.2 in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0.05 und $0.5 \mu\text{m}$. Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von $0.4 \mu\text{m}$.

45

50

Herstellung von E.2

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats C vermischt und mit 1.8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koagulierte, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann zusammen mit dem Flammschutzmittel (Komponente E.1) und mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

55

60

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3 l-Innenknetter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

Das Spannungsrißverhalten wird an Stäben der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$, Massetemperatur 260°C untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordrehnung 1.2 bis 2.4%) und bei Zimmertemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wird über die Rißbildung in Abhängigkeit von der Vordrehnung bzw. den Bruch in

65

Abhängigkeit von der Expositionszeit im Testmedium beurteilt.

Die Reißdehnung DR wird im Rahmen der Bestimmung des Zug-E-Moduls nach Methode ISO 527 an F3 Schulterstäben bestimmt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 beziehungsweise ISO 306.

- 5 Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

10	Beispiele	1 (Vergleich)	2	3
15	Komponenten: [%]			
	A	68.4	67.9	67.9
	B	9.3	9.2	9.2
20	C	6.8	6.8	6.8
	D.1	-	0.75	-
25	D.2	-	-	0.75
	E.1	10,8	10,8	10,8
	E.2	4,2	4,2	4,2
30	Additive	0,5	0,35	0,35
35	Eigenschaften:			
	Vicat B 120 [°C]	93	95	97
	ESC-Verhalten Vordehnung 0,8 % / 5 min	BR	kein BR	kein BR
40	ESC-Verhalten Vordehnung 1,8 % / 5 min	BR	BR	BR
	Reißdehnung [%]	35.2	73.2	58.2

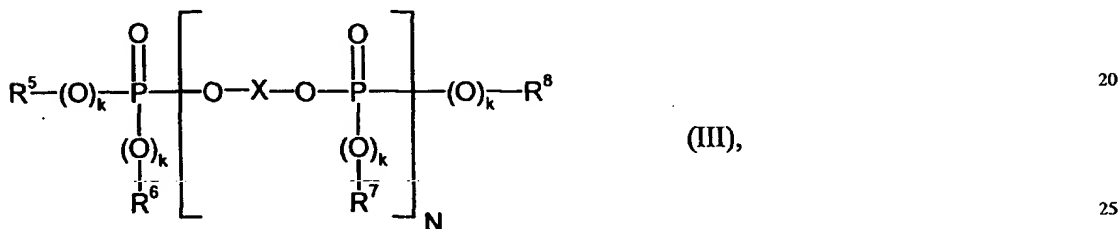
BR = Bruch

- Es ist ersichtlich, daß SiO_2 die Reißdehnung, den Vicat und das ESC-Verhalten verbessert, wobei die Reißdehnung besonders bei der Verwendung von hydrophilem SiO_2 (Komponente D.1) besonders stark verbessert wird.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend thermoplastisches Polycarbonat und 0,01 bis 30 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile (Polycarbonat) Siliciumverbindungen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 nm bis 20 μm .
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Teilchendurchmesser der Siliciumverbindung 1 nm bis 10 μm beträgt.
3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Teilchendurchmesser der Siliciumverbindung 3 bis 50 nm beträgt.
4. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Teilchendurchmesser der Siliciumverbindung 5 bis 15 nm beträgt.
5. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie hydrophile Siliciumverbindungen enthalten.
6. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß sie Oxide des Siliciums enthalten.
7. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 enthaltend
 - A. 40 bis 99 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,

- B. 0 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerisats,
 C. 0.5 bis 60 Gew.-Teile eines Pfropfpolymerisats,
 D. 0.1 bis 30 Gew.-Teile einer Siliciumverbindung.
8. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 7, enthaltend Flammschutzmittel, feinstteilige organische Verbindungen oder fluorierte Polyolefine oder Mischungen davon. 5
9. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 50 bis 95 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats A.
10. Formmassen gemäß Anspruch 7, enthaltend Pfropfpolymerisate C hergestellt durch Copolymerisation von 5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus 10
- 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, mit Halogen oder Alkyl kernsubstituiertem Styrol, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und 10
- 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen dieser Verbindungen auf 10
- 5 bis 95 Gew.-Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.
11. Formmasse nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammenschutzmittel Phosphorverbindungen enthält. 15
12. Formmasse nach Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, daß sie Phosphorverbindungen der Formel (III) 15



- in welcher
- R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸, unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₃₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl, 30
- k unabhängig voneinander, 0 oder 1,
- N 0 bis 30,
- X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, bedeutet, 35
- enthält.
13. Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformmasse wenigstens eines weiteren von Formel (III) verschiedenen Flammschutzmittels enthalten. 35
14. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei sie mindestens ein Additiv aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika enthalten.
15. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
16. Formkörper, hergestellt aus Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche. 40

- Leerseite -